PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-334702

(43)Date of publication of application: 22.11.2002

(51)Int.CI.

H01M 4/86

H01M 4/88

(21)Application number: 2001-137476

(71)Applicant: AISIN SEIKI CO LTD

(22)Date of filing:

08.05.2001

(72)Inventor: KATO MITSUAKI

(54) GAS DIFFUSION ELECTRODE FOR SOLID POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE TYPE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode for solid polymer electrolyte membrane type fuel cells capable of enhancing the characteristics of the electrode by securing continuous proton conduction paths while securing more triphasic interfaces serving as electrode reaction sites, and resultantly capable of economically enhancing the output performance of a fuel cell incorporating this electrode. SOLUTION: This gas diffusion electrode equipped with catalyst layers for sandwiching between them a solid polymer electrolyte membrane of the solid polymer electrolyte membrane type fuel cell is characterized in that the catalyst layers contain a compound made by introducing a proton-conductive functional group into a hydrocarbon resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The gas diffusion electrode characterized by containing the compound which introduced the proton conductivity functional group into hydrocarbon system resin in said catalyst bed in the gas diffusion electrode equipped with the catalyst bed which pinches the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cell.

[Claim 2] The manufacture approach of the gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells characterized by consisting of a process which mixes and distributes the monomer which introduced the proton conductivity functional group into hydrocarbon system resin at a catalyst bed in the manufacture approach of the gas diffusion electrode which pinches the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cell, and a process which carries out the polymerization of this monomer and carries out macromolecule quantification.

[Claim 3] The manufacture approach of the gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells characterized by consisting of the process which sets to the manufacture approach of the electrode which pinches the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cell, and mixes and distributes the monomer of hydrocarbon system resin at a catalyst bed, a process which carries out the polymerization of this monomer and carries out macromolecule quantification, and a process to which a proton conductivity functional group is introduced into said macromolecule. [Claim 4] Said proton conductivity functional group is the gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells according to claim 1 to 3 characterized by being chosen from the acid radical which consists of a sulfonic acid, a carboxylic acid, phosphonic acid, and phosphoric acid, and its manufacture approach.

[Claim 5] Said hydrocarbon system resin Polystyrene, ABS plastics, SB resin, an AS resin, AES resin, a styrene divinylbenzene copolymer, a polycarbonate, Polyethylene terephthalate, polyarylate, polysulfone, polyether sulphone, A polyphenylene sulfide, polyamidoimide, a polyamide, polyimide, The gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells according to claim 1 to 3 characterized by being polymers which consist of carbon and hydrogen at least, such as a polyether, a polyether ketone, a polyether ether ketone, and polybenzimidazole, and its manufacture approach.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells, and its manufacture approach.
[0002]

[Description of the Prior Art] In order to cope with the environment and resource problem in earth scales, such as CO2 effluent control for an air pollution control, and a petroleum-resources exhaustion, conventionally, it is clean and energy density is high, as for the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell which the charging time makes unnecessary, it is most brought into the limelight, and researches and developments are furthered at a quick pace in each country in the world including Japan.

[0003] A polymer electrolyte fuel cell is equipment which acquires the electromotive force produced in that case by being characterized by having the solid-state polyelectrolyte film of proton conductivity as the component part, and making fuel gas and oxidation gas, such as hydrogen, react electrochemically.

[0004] The electrode reaction at the time of hydrogen gas being used for a fuel cell as fuel gas, and oxygen being used for it as oxidation gas is 2H2 ->4H++4e- at an anode pole side. Reaction formula The proton which the reaction which becomes one occurred and was generated passes along the inside of a solid-electrolyte membrane, and is 4H++O2+4e-->2H2O in a cathode pole. Reaction formula The reaction which

[0005] By the way, at the present stage, some technical problems which must be conquered are still left behind to utilization of a fuel cell.

becomes two occurs and electromotive force arises among two poles.

[0006] The presentation of a current electrode catalyst bed becomes carbon black from the ingredient and perfluorocarbon-sulfonic-acid system proton conductivity ingredient which supported the platinum which is a catalyst, the catalyst presentation which kneaded these is applied to base materials, such as carbon paper, and the gas diffusion electrode is formed as shown in a U.S. Pat. No. 4876115 number official report or JP,3-208260,A.

[0007] Being formed from the gas diffusion electrode which made the catalyst bed mixture of the styrene divinylbenzene sulfonic acid type resin which is the solid-state polyelectrolyte film at moreover, addition and the electrode characteristic of the ion-exchange resin to electrochemistry, 53, No.10, and the oxygen pole joined to a p812-817(1985) "solid-state polyelectrolyte (Nafion)", and the carbon powder which supported the catalyst metal, the styrene divinylbenzene sulfonic-acid-type-resin powder which is a proton conductor and a polystyrene binder is indicated.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in a U.S. Pat. No. 4876115 number official report or JP,3-208260,A, if it must be made for the proton conductivity ingredient in the gas diffusion electrode of a fuel cell not to have to melt into water and there are many functional groups of proton conductivity, it will become water solubility, therefore since a perfluorocarbon-sulfonic-acid system proton conductivity ingredient cannot enlarge ion exchange capacity, the migration of a proton to an electrolyte membrane becomes rate-limiting, and it cannot take out sufficient current.

[0009] moreover, although ion exchange capacity can be make larger than a perfluorocarbon sulfonic acid system proton conductivity ingredient about electrochemistry, 53, No.10, and p812-817 (1985), since a proton conductor be a powder, the poor contact of a powder particle arise by the defect of a powder particle etc., the function cannot fully demonstrate, but so it become rate-limiting move [of a proton] it, even a solid-state polyelectrolyte film do not reach and a proton cannot take out sufficient current.

[0010] thus, the proton generated in the three-phase zone on a catalyst (a hydrogen gas phase, a catalyst

phase, conductive matter phase) since ion exchange capacity of a Prior art was not large in the proton conductor in a catalyst bed being a powder configuration -- up to the solid-state polyelectrolyte film -- proton conduction -- moving in the inside of the body becomes rate-limiting, consequently sufficient current cannot be taken out. Therefore, in order to raise the output engine performance of a fuel cell, it is necessary to raise the property of this proton conductor.

[0011] Although the platinum catalyst and the perfluorocarbon-sulfonic-acid system proton conduction ingredient are used for the catalyst bed of this basic presentation and it has become the factor of high cost, as for the platinum catalyst, the possibility of low-cost-izing with the technique of recycle and amount[of low / used]-izing is left behind.

[0012] however, perfluorocarbon-sulfonic-acid resin with a very expensive proton conduction ingredient -- base -- this is solution-ized in a raw material and it is manufactured. It is an ingredient expensive as much as platinum, and that cost is used as an ingredient of each development manufacturer company mainstream of a fuel cell stack and a gas diffusion electrode current [many], and low-cost-izing of a fuel cell is difficult for it as [this]. Therefore, a proton conductor needs to be low-cost-ized.

[0013] this invention offers the electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells and fuel cell which can boil markedly the output engine performance of the fuel cell which it can improve, consequently is low cost and combined the property of an electrode with this electrode, and can raise it in order to secure a continuous proton tract, securing more three-phase zones which are what solved the above-mentioned technical problem, and are electrode reaction sites.

[Means for Solving the Problem] Invention of claim 1 made in order to solve the above-mentioned technical technical problem is a gas diffusion electrode characterized by containing the compound which introduced the proton conductivity functional group into hydrocarbon system resin in said catalyst bed in the gas diffusion electrode equipped with the catalyst bed which pinches the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cell.

[0015] it is possible to offer the electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells which can boil markedly the output engine performance of the fuel cell which it can improve, consequently is low cost and combined the property of an electrode with this electrode, and can raise it by invention of claim 1 since a continuous proton tract is secured, securing more three-phase zones which are electrode reaction sites.

[0016] Invention of claim 2 made in order to solve the above-mentioned technical technical problem be the manufacture approach of the gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells characterize by to consist of a process which mix and distribute the monomer which introduced the proton conductivity functional group into hydrocarbon system resin at a catalyst bed, and a process which carry out the polymerization of this monomer and carry out macromolecule quantification in the manufacture approach of the gas diffusion electrode which pinch the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cell.

[0017] it is possible to offer the manufacture approach of the electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells which can boil markedly the output engine performance of the fuel cell which it can improve, consequently is low cost and combined the property of an electrode with this electrode, and can raise it by invention of claim 2 since a continuous proton tract is secured, securing more three-phase zones which are electrode reaction sites.

[0018] Moreover, this manufacture approach is liquefied, and since it has solidified after mixing and distributing at a catalyst bed, it has the advantage that a continuous proton tract can be formed.
[0019] Invention of claim 3 made in order to solve the above-mentioned technical technical problem sets to the manufacture approach of the electrode which pinches the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane-type fuel cell, and is the manufacture approach of the gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane-type fuel cells which consists of the process which mixes and distributes the monomer of hydrocarbon system resin at a catalyst bed, a process which carries out the polymerization of this monomer and carries out macromolecule quantification, and a process to which a proton conductivity functional group is introduced into said macromolecule.

[0020] Moreover, this manufacture approach is liquefied, and since it has solidified after mixing and distributing at a catalyst bed, it has the advantage that a continuous proton tract can be formed.
[0021] Invention of claim 4 made in order to solve the above-mentioned technical technical problem is the gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells according to claim 1 to 3 characterized by choosing said proton conductivity functional group from the acid radical which consists of a sulfonic acid, a carboxylic acid, phosphonic acid, and phosphoric acid, and its manufacture approach.

[0022] By invention of claim 4, the effectiveness of making proton conductivity discover can be offered. [0023] Invention of claim 5 made in order to solve the above-mentioned technical technical problem Said hydrocarbon system resin Polystyrene, ABS plastics, SB resin, an AS resin, AES resin, a styrene divinylbenzene copolymer, a polycarbonate, Polyethylene terephthalate, polyarylate, polysulfone, polyether sulphone, A polyphenylene sulfide, polyamidoimide, a polyamide, polyimide, They are the gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells according to claim 1 to 3 characterized by being polymers which consist of carbon and hydrogen at least, such as a polyether, a polyether ketone, a polyether ether ketone, and polybenzimidazole, and its manufacture approach.

[0024] The effectiveness that a polymer can be made from a monomer and a proton conductivity functional group can be introduced by invention of claim 5 can be offered.

[0026] After this invention mixes and distributes the monomer of the compound which introduced the proton conductivity functional group into the hydrocarbon system resin which is a proton conductor at a catalyst bed, its property of an electrode improves by carry out the polymerization of the monomer, carry out macromolecule quantification and produce in the catalyst bed of the gas diffusion electrode for polymer electrolyte fuel cells which consists of polytetrafluoroethylene which is a repellent a catalyst support carbon particle, proton conductivity material, or if needed in order to secure a continuous proton tract, secure more three-phase zones which are electrode reaction sites, it is invention which can boil markedly the output engine performance of the fuel cell combined with this electrode as a result, and can raise it. [0027] This gas diffusion electrode is a gas diffusion electrode characterized by containing the compound which introduced the proton conductivity functional group into hydrocarbon system resin in said catalyst bed.

[0028] In the manufacture approach of the gas diffusion electrode which pinches the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cell, the manufacture approach of the manufacture approach of the gas diffusion electrode is carried out from the process which mixes and distributes the monomer which introduced the proton conductivity functional group into hydrocarbon system resin at a catalyst bed, and the process which carries out the polymerization of this monomer and carries out macromolecule quantification.

[0029] Moreover, as other manufacture approaches, the manufacture approach is carried out from the process which mixes and distributes the monomer of hydrocarbon system resin at a catalyst bed, the process which carries out the polymerization of this monomer and carries out macromolecule quantification, and the process to which a proton conductivity functional group is introduced into said macromolecule. [0030] Here, the acid radical which consists of that of a sulfonic acid, a carboxylic acid, phosphonic acid, and phosphoric acid is introduced as a proton conductivity functional group. Among these, it is desirable to make a sulfonic group into an indispensable functional group. because, as hydrocarbon system resin used for the proton conductor which is because it has the effectiveness of the dissociation constant of a proton being high and having high proton conductivity Polystyrene, ABS plastics, SB resin, an AS resin, AES resin, a styrene divinylbenzene copolymer, A polycarbonate, polyethylene terephthalate, polyarylate, Polymers, such as polysulfone, polyether sulphone, a polyphenylene sulfide, polyamidoimide, a polyamide, polyimide, a polyether, a polyether ketone, a polyether ether ketone, and polybenzimidazole, are mentioned. [0031] There is especially no limit in the approach of introducing this functional group into hydrocarbon system resin. It is better to compound the resin which introduces a functional group and has a functional group, after carrying out the polymerization of the monomer and making it macromolecule resin like the reaction formula of drawing 4, but to compound the macromolecule resin which has a functional group by carrying out a polymerization like [it is desirable and] the reaction formula of drawing 3, after introducing a functional group into a resin monomer.

[0032] The reason is that it is easier to introduce into a monomer rather than it introduces a functional group into a polymer.

[0033] There is especially no limit about the approach of making this proton conductor forming into a catalyst bed. After mixing and distributing a resin monomer in catalyst bed components, such as a catalyst support carbon particle, and coating a resin monomer on the catalyst bed which the catalyst bed was formed, and carried out the polymerization of the monomer, carried out giant-molecule quantification or was formed, the polymerization of the monomer may be carried out and giant-molecule quantification may be carried out.

[0034] (Example 1) As shown in drawing 1 (a), the dispersion undiluted solution (Daikin Industries, LTD.,

POLYFLOND1 grade) whose poly TERORA fluoro ethylene (PTFE) particle content concentration is 60% was diluted with water so that PTFE concentration might become 15% of the weight. Carbon paper CP with a thickness of 180 micrometers (the Toray Industries, Inc. make, TGP-060) was dipped into this solution. [0035] Then, the above-mentioned carbon paper CP was picked out from the solution, in 80-degree-C atmospheric air, after desiccation (drawing 1 (b)), it held for 390 degree-Cx 60 minutes, PTFE was sintered (drawing 1 (c)), and the carbon paper given a water-repellent finish was obtained (drawing 1 R> 1 (d)). [0036] As shown in drawing 2, platinum concentration carried out homogeneity distribution of the platinum support carbon (product [made from Johnson MASSEI], HISPEC4000) 15g which is 40 % of the weight into methanol 115g and 115g of water.

[0037] Subsequently, 10g [of sodium styrenesulfonate] and divinylbenzene (DVB) 1g and azobisisobutyronitril (ABIN) 0.1g were added into this solution, it mixed and distributed, and the catalyst paste was obtained (<u>drawing 2</u>). In addition, the above-mentioned reaction formula is expressed with the reaction shown in <u>drawing 3</u>.

[0038] The catalyst bed was formed so that the amount of platinum support might become 0.2 mg/cm2 to water-repellent-finish carbon paper with a doctor blade method about this catalyst paste. Then, after the air dried, it held for 80 degree-Cx 8 hours, and the polymerization of the monomer was carried out. Next, after washing several times with water, it dipped in the sulfuric-acid water solution of 0.5 mol/l, the sulfonic group was exchanged for H mold, and the gas diffusion electrode was obtained (drawing 1 (e)). [0039] The polyelectrolyte film compounded and obtained by the approach of the following [this gas diffusion electrode] was inserted, 8 MPa, the heat press was carried out for 5 minutes, and 150 degrees C of membrane electrode zygotes were produced.

[0040] After irradiating the gamma ray of 20kG(ies) in nitrogen and under ordinary temperature at the Pori (ethylene tetrafluoroethylene) film of 50 micrometers of thickness, the graft of the styrene chain was carried out to Pori (ethylene tetrafluoroethylene) by dipping a film at 60 degrees C into the mixed solution of styrene monomer:divinylbenzene:xylene =95:5:30 (volume section) for 2 hours. 50 degrees C was dipped after drying a film for 1 hour during mixing of the chlorosulfonic acid 30 volume section and the 1 and 2-dichloroethane 100 volume section. The film after desiccation was washed by 90-degree C new deionized water for 2 hours. The chemical formula (polystyrene sulfonate graft-Pori (ethylene-TETORO fluoro ethylene)) of the film is shown in drawing 7.

[0041] Next, this membrane electrode zygote was attached to the fuel cell single cel, and generation-of-electrical-energy evaluation was carried out. Evaluation conditions used air as the cel temperature of 75 degrees C, and oxidizer gas, and used pure hydrogen as fuel gas, and these utilization factors supplied both gas pressure by 0.25MPa(s) 40% and 80% respectively. Under the present circumstances, in oxidizer gas, the steam of 0.22 was supplied and humidified by the mole ratio to hydrogen capacity at 0.04 and fuel gas to the air content by the mole ratio. The evaluation result is shown in drawing 5 R> 5.

[0042] (Example 2) The catalyst bed was formed so that it might become the amount of platinum of an example 1 and the amount same by the same approach at the same water-repellent-finish carbon paper as an example 1 about the catalyst paste which carried out homogeneity distribution of the same platinum support carbon 15g as an example 1 into isopropyl alcohol 115g and 115g of water.

[0043] Then, spreading and desiccation were repeated in several steps on the catalyst bed front face in which the solution which added 10g [of sodium styrenesulfonate] and divinylbenzene 1g and azobisisobutyronitril 0.1g into methanol 100g, and was mixed and distributed was formed on water-repellent-finish carbon paper. Then, it held for 80 degree-Cx 8 hours, the polymerization of the monomer was carried out, and the gas diffusion electrode was obtained.

[0044] The membrane electrode zygote was produced on the same conditions as an example 1, and generation-of-electrical-energy evaluation of the same electrolyte membrane as an example 1 and the above-mentioned electrode was carried out on the same evaluation conditions as an example 1. The evaluation result is shown in <u>drawing 5</u>.

[0045] (Example of a comparison) Homogeneity distribution of the same platinum support carbon 15g as an example 1 and the 180g (the Asahi Chemical Co., Ltd. make, SS-1080) of 5% of the weight of the ion-exchange-resin solutions was carried out into isopropyl alcohol 24g and 24g of water, and the catalyst paste was obtained. The catalyst bed was formed in the same water-repellent-finish carbon paper as an example 1 so that it might become the amount of platinum of an example 1 and the amount same by the same approach, and the gas diffusion electrode was obtained. In addition, the chemical formula of the above-mentioned ion exchange resin consists of a chemical formula shown in drawing 6.
[0046] Nafion112 (product made from Du Pont) was used for the macromolecule electrolysis film, 2 MPa,

the heat press was carried out for 5 minutes, the membrane electrode zygote was produced, and 120 degrees C carried out generation-of-electrical-energy evaluation on the same evaluation conditions as an example 1. The evaluation result is shown in <u>drawing 5</u>.

[0047] drawing 5 is a graph showing the relation between output voltage and current density, and is understood from this graph -- as -- an example 1 and an example 2 -- in all, as compared with the example of a comparison, output voltage is high. it is thought that this reason boils markedly the output engine performance of the fuel cell which it can improve, consequently is low cost and combined the property of an electrode with this electrode in order to secure a continuous proton tract, securing more three-phase zones which are electrode reaction sites, and raises it.

[0048]

[Effect of the Invention] In the gas diffusion electrode equipped with the catalyst bed to which invention of the 1st of this invention pinches the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cell Since it is the gas diffusion electrode characterized by containing the compound which introduced the proton conductivity functional group into hydrocarbon system resin in said catalyst bed Since a continuous proton tract is secured, securing more three-phase zones which are electrode reaction sites, the property of an electrode can be improved. By consequently, low cost it is possible to offer the electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells which can boil markedly the output engine performance of the fuel cell combined with this electrode, and can raise it.

[0049] In the manufacture approach of a gas diffusion electrode that furthermore invention of the 2nd of this invention pinches the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cell. The process which mixes and distributes the monomer which introduced the proton conductivity functional group into hydrocarbon system resin at a catalyst bed, Since it is the manufacture approach of the gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells characterized by carrying out the polymerization of this monomer and consisting of a process which carries out macromolecule quantification. Since a continuous proton tract is secured, securing more three-phase zones which are electrode reaction sites, the property of an electrode can be improved. By consequently, low cost it is possible to offer the manufacture approach of the electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells which can boil markedly the output engine performance of the fuel cell combined with this electrode, and can raise it. Moreover, this manufacture approach is liquefied, and since it has solidified after mixing and distributing at a catalyst bed, it has the advantage that a continuous proton tract can be formed.

[0050] In the manufacture approach of an electrode that furthermore invention of the 3rd of this invention pinches the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cell The process which mixes and distributes the monomer of hydrocarbon system resin at a catalyst bed, and the process which carries out the polymerization of this monomer and carries out macromolecule quantification, Since it is the manufacture approach of the gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells characterized by consisting of a process to which a proton conductivity functional group is introduced into said macromolecule Since a continuous proton tract is secured, securing more three-phase zones which are electrode reaction sites like the 2nd above-mentioned invention, the property of an electrode can be improved. By consequently, low cost it is possible to offer the manufacture approach of the electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells which can boil markedly the output engine performance of the fuel cell combined with this electrode, and can raise it. Moreover, this manufacture approach is liquefied, and since it has solidified after mixing and distributing at a catalyst bed, it has the advantage that a continuous proton tract can be formed.

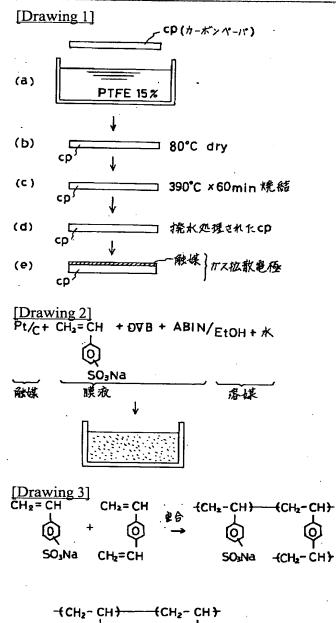
[Translation done.]

* NOTICES *

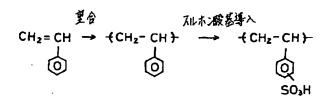
JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

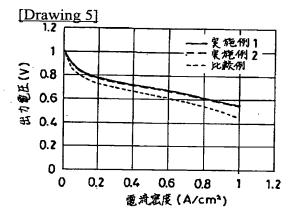
- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS



[Drawing 4]





$$m = 0 \text{ or } 1$$

 $n = 2 \sim 5$
 $x = 15 \sim 14$

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(Ia)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

(51) Int. C.I. '		40月11日	Ľ.		f-73-1' (参差)
H 0 1 M	4/86		H 0 1 M	4/86	B 5H018
	4/88			4/88	Z 5H026
	8/10			8/10	

9 御金糖水 未替水 請水項の数5

(全6頁)

(21) 出图带号	\$\$图2001-137476 (P2001-137476)	(71) 卅個人 00000011
		アイシン精機株式会社
(22) 田園田	平成13年5月8日 (2001. 5. 8)	愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地
		(72)発明者 加藤 充明
		愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン
		幕機株式会社内
		Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB12 BB16
		CC06 DD08 EE03 EE05 EE17
		5H026 AA06 BB08 BB10 CX04 CX05
		EB18

(54) 【発明の名称】固体高分子電解質膜型燃料電池用ガス拡散電極及びその製造方法

【陳四】 虹極反応サイトである三相界面をより多く確 保しつつ連続的なプロトン伝導路を確保するため電極の **物性が向上することができ、その結果、低コストで、こ** の電極と組み合わせた燃料電池の出力性能を格段に向上 させることができる固体高分子電解質膜型燃料配池用電 極を提供する。 【解決手段】 固体高分子電解質膜型燃料電池の固体高 おいて、故化水素系樹脂にプロトン伝導性官能基を導入 した化合物を前配触媒層に含有したことを特徴とするガ 分子電解質膜を挟持する触媒層を備えたガス拡散電極に 7.抗败电極,

<u>6</u>.-67 Gr. G

特許額状の範囲》

(請求項1) 固体高分子電解質膜型燃料電池の固体高 分子電解質膜を挟持する触媒層を備えたガス拡散電極に おいて、炭化水素系樹脂にプロトン伝導性官能基を導入 した化合物を前記触媒層に含有したことを特徴とするガ

モノマーを触媒層に混合・分散する工程と、該モノマー 【請求項2】 国体高分子電解質膜型燃料電池の固体高 分子電解質膜を挟持するガス拡散電極の製造方法におい て、炭化水素系樹脂にプロトン伝導性官能基を導入した を重合し高分子量化する工程とからなることを特徴とす る固体高分子電解質膜型燃料電池用ガス拡散電極の製造

【静水頃3】 固体高分子電解質膜型燃料電池の固体高 分子電解質膜を挟持する電極の製造方法において、炭化 と、眩モノマーを重合し高分子量化する工程と、前記高 分子にプロトン伝導性官能基を導入する工程とからなる ことを特徴とする固体高分子昭解質膜型燃料電池用ガス 水素系樹脂のモノマーを触媒層に混合・分散する工程 拡散電極の製造方法。

酸、カルボン酸、ホスホン酸、燐酸からなる酸基から選 択されることを特徴とする請求項1~請求項3記載の固 体高分子電解質膜型燃料電池用ガス拡散電極及びその製 【餠求項4】 前記プロトン伝導性官能基は、スルホン

ABS樹脂、SB樹脂、AS樹脂、AES樹脂、スチレ ンジビニルベンゼン共重合体、ポリカーボネート、ポリ 【静求項 5】 前記炭化水素系樹脂は、ポリスチレン、

なる反応が起こり、生成したプロトンは固体電解質膜の * 30 * 中を通り、カソード極で、 4 H+ +02+4e-2H20 2 H 2 → 4 H+ + 4 e-

には、また克服しなければならない幾つかの裸題かまだ 【0005】ところで、現段階では、燃料電池の実用化 なる反応が起こり、両極間に超電力が生ずる。 残されている。

酸系プロトン伝導性材料からなり、これらを揺繍した触 【0006】米国特許4876115号公報あるいは特 開平3-208260号公報に示されているように、現 在の電極触媒瘤の組成は、カーボンブラックに触媒であ 媒組成をカーボンペーパーなどの基材に強布し、ガス拡 る白金を担持した材料、パーフルオロカーボンスルホン 散用極が形成されている。

との混合物を触媒層としたガス拡散電極とから形成され その電極特性」には、固体高分子電解質膜であるスチレ ンジビニルベンゼンスルホン酸樹脂と、触媒金属を担持 【0007】また、電気化学、53、No. 10、p8 on)に接合する酸素極へのイオン交換樹脂の添加と したカーボン粉末とプロトン伝導体であるスチレンジビ ニルベンゼンスルホン酸樹脂粉末とポリスチレン結合剤 2~817 (1985) 「固体离分子電解質 (Naf

ン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィ ド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリイミド、ポリ ユーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテル エチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリスルホ ケトン、ポリベンズイミダゾード箒の少なへとも狡然と 水素とからなる匿合体であることを特徴とする語収項!

特開2002-334702

8

【発明の詳細な説明】 [1000]

拡散電極及びその製造方法。

~請求項3記載の固体高分子電解質膜型燃料電池用ガス

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子電解質 膜型燃料電池用電極及びその製造方法に関する。 [0002]

【従来の技術】従来、大気汚染防止のためのCO2排出 規制及び石油資源枯渇といった地球規模での環境・資源 く、充電時間が不要とする固体高分子電解質型燃料電池 は最も脚光を浴びられ、日本を始め世界中の各国で急ど 問題に対処するため、クリーンでエネルギー密度が高 ッチに研究開発が進められている。

化学的に反応させることによって、その際に生ずる起電 【0003】固体高分子型燃料電池は、プロトン導電性 を特徴としており、水紫等の燃料ガスと酸化ガスを昭気 の固体高分子電解質膜をその構成部品として有すること 力を得る装置である。 ຂ

致化ガスとして酸素を用いた際の電極反応は、アノード 【0004】燃料観池は、燃料ガスとして水紫ガスを、 医師では、

ていることが開示されている。 反応式 2

って、パーフルオロカーボンスルホン酸系プロトン伝導 性材料は、イオン交換容量を大きくすることができない 【発明が解決しようとする課題】しかしなから、米国特 件4876115号公報あるいは特開平3-20826 0号公報において、燃料電池のガス拡散電極中のプロト プロトン伝導性の官能基が多くあると水溶性になり、従 ため、電解質膜へのプロトンの移動が徘囲となり十分な ン伝導性材料は水に溶けないようにしなければならず [0008] \$

【0009】また、電気化学、53、No. 10、p8 12~817 (1985)に関しては、パーフルオロカ **ーポンスルホン酸系プロトン伝導性材料よりイオン交換** 容量を大きくすることができるが、プロトン伝導体が粉 末であるため、粉末粒子の欠陥等で粉末粒子の接触不良 が生じ、その機能が十分に発揮できず、それゆえ、プロ トンの移動が律選となり、プロトンが固体高分子電解質

電流を取り出せない。

膜まで到達せず、十分な電流を取り出せない。

2

フルオロカーボンスルホン酸系プロトン伝導材料が使用 されており、高コストの嬰因になっているが、白金触媒 はリサイクルと低使用畳化の技術での低コスト化の可能 【0011】この基本組成の触媒層には白金触媒、パー 性が残されていている。

難である。従って、プロトン伝導体の低コスト化が必要 【0012】 つかつながつ、プロトン伝導材料は、極め て高価なパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を紫原料 に、これを陪液化し製造されている。そのコストは白金 **掛みに配価な材料であり、現在、多くの核料配治スタッ** ク及びガス拡散電極の開発メーカー各社主流の材料とし て使用され、このままでは、燃料電池の低コスト化が困

【0013】本発明は、上記即盟を解決したもので、電 極反応サイトである三柏界面をより多く確保しつつ連続 ることができ、その結果、低コストで、この転極と組み 合わせた燃料電池の出力性能を格段に向上させることが できる固体高分子電解質膜型燃料電池用電極及び燃料電 的なプロトン伝導路を確保するため配極の特性が向上す 池を超供するものである。 【瞑盟を解決するための手段】上記技術的瞑題を解決す るためになされた前水項1の発明は、固体高分子電解質 膜型燃料配池の固体高分子電解質膜を挟持する触媒菌を 備えたガス拡散電極において、炭化水素系樹脂にプロト ン伝導性質能基を導入した化合物を前配触媒層に含有し たことを特徴とするガス拡散電極である。

他の出力性能を格段に向上させることができる固体高分 【0015】 静水項1の発明により、電極反応サイトで ある三柏界面をより多く確保しつつ連続的なプロトン伝 その結果、低コストで、この電極と組み合わせた燃料電 子電解質膜型燃料電池用電極を提供することが可能であ 導路を確保するため電桶の特性が向上することができ、

【0016】上記技術的課題を解決するためになされた 請求項2の発明は、固体高分子電解質膜型燃料電池の固 マーを虹合し高分子風化する工程とからなることを特徴 とする固体高分子電解質膜型燃料電池用ガス拡散電極の 体高分子電解質膜を挟持するガス拡散電極の製造方法に おいて、皮化水素系樹脂にプロトン伝導性質能基を導入 したモノマーを触媒層に混合・分散する工程と、該モノ 製造方法である。

その結果、低コストで、この電極と組み合わせた燃料館 【0017】 鯖水項2の発明により、電極反応サイトで ある三相界面をより多く確保しつつ連続的なプロトン伝 池の出力性能を格段に向上させることができる固体高分 子電解質膜型燃料電池用電極の製造方法を提供すること 導路を確保するため電極の特性が向上することができ、 が可能である。 【0018】また、この製造方法は液状で触媒層に混合 ・分散したのち、固体化している為、連続的なプロトン 伝導路を形成することができるという利点がある。 【0019】上記技術的課題を解決するためになされた 請求項3の発明は、固体高分子電解質膜型燃料電池の固 程と、核モノマーを取合し高分子量化する工程と、前記 高分子にプロトン伝導性官能基を導入する工程とからな る固体高分子電解質膜型燃料電池用ガス拡散電極の製造 **校化水素系樹脂のモノマーを触媒層に混合・分散する工** 体高分子虹解田膜を挟持する電極の製造方法において、 方法である。 【0020】また、この製造方法は液状で触媒層に混合 ・分散したのち、固体化している為、連続的なプロトン 伝導路を形成することができるという利点がある。

ន

ホン酸、カルボン酸、ホスホン酸、燐酸からなる酸基か 【0021】上紀技術的課題を解決するためになされた **請求項4の発明は、前記プロトン伝導性官能基は、スル** ら選択されることを特徴とする請求項 1 ~請求項 3 記載 の固体高分子電解質膜型燃料電池用ガス拡散電極及びそ の製造方法である。

【0022】繭水項4の発明により、プロトン伝導性を 発現させるという効果を提供できる。

ィド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリイミド、ポ 【0023】上記技術的課題を解決するためになされた **酌水項5の発明は、前記炭化水素系樹脂は、ポリスチレ** ン、ABS協脂、SB樹脂、AS樹脂、AES樹脂、ス ポリエチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリス **ルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフ ワケトン、ポリペンダイミダゾール等の少なへとも技秩** と水紫とからなる瓜合体であることを特徴とする額水項 1~請求項3記載の固体高分子電解質膜型燃料電池用力 リエーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテ チレンジピニルベンゼン共伍合体、ポリカーボネート、 ス拡散電極及びその製造方法である。 6

【0024】 請求項5の発明により、モノマーから重合 体を作ることができ、かつプロトン伝導性官能基を導入 することができるという効果を提供できる。 【発明の更施の形態】以下、本発明について図面を参照

ン伝導性材あるいは必要に応じて樹木材であるポリテト 【0026】本発明は、触媒担待カーボン粒子、プロト ラフルオロエチレンからなる固体高分子型燃料電池用力 ය

ス拡散電極の触媒層において、プロトン伝導体である炭 化水素系樹脂にプロトン伝導性官能基を導入した化合物 を重合し高分子量化して作製することにより、電極反応 サイトである三相界面をより多く確保しつつ連続的なプ ロトン伝導路を確保するため電極の特性が向上する。そ の結果この電極と組み合わせた燃料電池の出力性能を格 のモノマーを触媒層に混合・分散した後、そのモノマー 段に向上させることができる発明である。

ロトン伝導性官能基を導入した化合物を前配触媒圏に含 【0027】このガス拡散電極は、炭化水素系樹脂にプ 有したことを特徴とするガス拡散電極である。

【0028】そのガス拡散電極の製造方法は、固体高分 子電解質膜型燃料電池の固体高分子電解質膜を供持する ガス拡散電極の製造方法において、炭化水素系樹脂にプ ロトン伝導性官能基を導入したモノマーを触媒層に混合 分散する工程と、該モノマーを重合し高分子量化する 工程から製造方法される。

(Q)

【0029】また他の製造方法として、炭化水素系樹脂 のモノマーを触媒層に混合・分散する工程と、該モノマ **ーを重合し高分子量化する工程と、前記高分子にプロト** 【0030】ここで、プロトン伝導性官能基として、ス ン伝導性官能基を導入する工程から製造方法される。

ルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸、燐酸のからなる酸 カーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアリ レート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリン 基を導入する。このうちスルホン酸基を必須官能基とす く、高いプロトン伝導性を有するという効果を有するか らであるプロトン伝導体に用いる炭化水紫系樹脂として A E S 樹脂、 スチレンジピールベンゼン共伍合体、 ポリ ポリイミド、ポリエーテル、ポリエーテルケトン、ポリ ユーテルユーテルケトン、ポリベンメイミダゾール等の る事が好ましい。なぜならばプロトンの解離定数が高 エニレンスルフィド、ポリアミドイミド、ポリアミド、 は、ポリスチレン、ABS樹脂、SB樹脂、AS樹脂、 重合体が挙げられる。

図3の化学反応式のように、樹脂モノマーに官能基を導 【0031】この官能基を炭化水素系樹脂に導入する方 マーを重合して髙分子樹脂にしたのち官能基を導入して 法に特に制限はない。図4の化学反応式のように、モノ 入した後、重合することによって官能基を有する高分子 官能基を有する樹脂を合成してもよいが、好ましくは、 樹脂を合成した方がよい。

【0032】その理由は、重合体に官能基を導入するよ りもモノマーに導入するほうが、容易であるからであ

る方法について特に制限はない。 樹脂モノマーを触媒担 ち、触媒層を形成し、モノマーを重合し高分子量化する か、または形成された触媒層上に樹脂モノマーをコーテ 【0033】このプロトン伝導体を触媒圏中に形成させ 持カーボン粒子等の触媒層成分中に混合・分散したの

特開2002-334702

3

ィングした後、そのモノマーを重合し高分子屋化しても

リテロラフルオロエチレン(PTFE)粒子含有濃度が6 POLYFLOND I グレード)をPTF E 機度が 1 5 【0034】 (実結例1)図1 (a) に示すように、ポ **重量%になるように水で希釈した。この溶液中に厚さし** 3.0 mmのカーボンペーパーCP(取り株式会社製、T 0%のティスパージョン原液(ダイキン工業株式会社, GP-060)を凝した。

【0035】続いて上記カーボンペーパーCPを溶液か ら取り出し、80℃大気中で乾燥後(図1(b))、3 (c))、樹水処理されたカーボンベーバーを得た(図 90℃×60分保持しPTFEを焼結し (図1 2

【0036】図2に示すように、白金濃度が40角畳% の白金担待カーボン(ジョンソンマッセイ社製、HIS PEC4000) 158をメタノール1158、水11 5g中に均一分散した。 【0037】次いで、この溶液中にスチレンスルホン酸 ピスイソブチロニトリル (ABIN) 0. 18を加え混 合・分散し、触媒ペーストを得た(図2)。 なお上記化 ソーダ10g、ジビニルベンゼン(DVB)1g、アゾ 学反応式は図3に示す反応で表される。

8/cm2になるように触媒圏を形成した。続いて風乾 【0038】この触媒ペーストを撥水処理カーポンペー パーにドクターブレード法により白金担持量が0.2m 後、80℃×8時間保持し、モノマーを重合した。次に **长にて数回光浄したのち、0.5mol/1の張駿夫錼** 液に浸しスルホン酸基をH型に交換し、ガス拡散電極を 得た(図1(e)).

【0039】このガス拡散電極で以下の方法で合成して 得られた高分子電解質膜を挟み、150℃、8MPa、 5 分間熱プレスし、膜電極接合体を作製した。

【0040】 膜厚 50 mmのポリ (エチレンーテトラフ リ(エチレンーテトラフルオロエチレン)にスチレン類 をグラフトした。フィルムを乾燥後、クロルスルホン酸 3 0 容根部と1, 2 —ジクロロエタン100容積部の展 合中に、50℃、1時間浸した。乾燥後の膜を90℃の (ポリスチレンスルホン酸グラフトーポリ (エチレン-中、常温下で照射した後、フィルムをスチレンモノマ ジビールペンガン: キツレン=95:5:30 (容積 トオロエチレン)フィルムに20kGyのァ袋を題案 新しい脱イオン水で2時間洗浄した。その脳の化学式 断)の混合溶液中に60℃で2時間没すことにより、 \$

【0.0 4 1】次に、この膜電極接合体を燃料電池単セル こ組み付け発用評価した。 評価条件はセル温度 1.5℃、 **塾化剤ガスとして空気、燃料ガスとして純水索を用い、** テトロフルオロエチレン))を図りに示す。

0. 25MPaで供給した。この際、酸化剤ガスには空 これらの利用率が各々40%、80%、ガス圧は共に

ଞ

ボン158をインプロピルアルコール1158、大11 5g中に均一分散した軸媒ペーストを、現施例1と同じ 各水処理カーボンペーパーに実施例1と同じ方法で同じ 【0042】(攻施例2)変施例1と同じ白金担持カー に対しモル比で 0.22の水蒸気を供給し加湿した。 最の白金属となるように触媒躍を形成した。 5 にその評価結果を示す。

メラボン暇ンーが108、ツバーテスンガン18、ナン 【0043】続いて、メタノールI008中にスチレン ピスイソブチロニトリル0. 18を加え混合・分散した 帝液を、极水処理カーボンペーパー上に形成した触媒圖 80℃×8時間保持し、モノマーを狙合しガス拡散電極 **数面に数回に分けて堕布・乾燥を繰り返した。その後、**

例1と同じ条件で膜電極接合体を作製し、契施例1と同 【0044】 坂施列」と同じ電解質膜と上記電極を実施 じ即価条件で発電評価した。図5にその評価結果を示 【0045】(比較例) 英施例 1と同じ白金担持カーボ ン158と5.紅畳%のイオン交換樹脂溶液 (旭化成株式 会社製、SS-1080)1808をイソプロピルアル コール248、水248中に均一分散し触媒ペーストを 形成し、ガス拡散電極を得た。なお上記イオン交換樹脂 **得た。 災施**例 | と回じ**楹**水処理カーボンペーパーに**欺**牐 例1と同じ方法で同じ風の白金属となるように触媒層を の化学式は図6に示される化学式からなる。

プレスし、膜低極接合体を作製し、 英施例 1 と同じ評価 [0046] 南分子電解顯にNafion112 (Du Pont製)を用い、120℃、2MPa、5分間熱 条件で発電評価した。図5にその評価結果を示す。

【0047】図5は、出力電圧と電流密度との関係を表 っている。この即由は領権反応サイトである三種界面を より多く確保しつり連続的なプロトン伝導路を確保する ため電極の特性が向上することができ、その結果、低コ すグラフで、このグラフからわかるように、更施例1及 び災施例 2 いずれも比較例と比較して出力低圧が高くな ストで、この電極と組み合わせた燃料電池の出力性能を 格段に向上させると考えられる。 [発明の効果] 本発明の第1の発明は、固体高分子電解 を備えたガス拡散低極において、炭化水素系樹脂にプロ 質膜型燃料電池の固体高分子電解質膜を挟持する触媒層 トン伝導性質能話を導入した化合物を前配触媒圈に含有 したことを特徴とするガス拡散価極であるので、知極反 **応サイト むめる 三相界面をより多く確保しりし連続的な** とができ、その結果、低コストで、この配極と組み合わ プロトン伝導路を確保するため電極の特性が向上するこ

せた燃料電池の出力性能を格段に向上させることができ る固体高分子電解質膜型燃料電池用電極を提供すること

既解質膜型燃料配池の固体高分子電解質膜を挟持するガ ス拡散電極の製造方法において、炭化水素系樹脂にプロ 分散する工程と、核モノマーを狙合し高分子風化する工 固体高分子電解質膜型燃料電池用電極の製造方法を提供 【0049】さらに本発明の第2の発明は、固体高分子 程とからなることを特徴とする固体高分子電解質膜型燃 料電池用ガス拡散電極の製造方法であるので、電極反応 サイトである三相界面をより多く確保しつつ運続的なプ ができ、その結果、低コストで、この電極と組み合わせ た燃料電池の出力性能を格段に向上させることができる することが可能である。また、この製造方法は夜状で触 煤層に混合・分散したのち、固体化している為、連続的 ロトン伝導路を確保するため電極の特性が向上すること なプロトン伝導路を形成することができるという利点か トン伝導性官能基を導入したモノマーを触媒層に混合

2

町解質膜型燃料電池の固体高分子電解質膜を挟持する電 極の製造方法において、炭化水紫系樹脂のモノマーを触 電解質膜型燃料電池用ガス拡散電極の製造方法であるの である。また、この製造方法は液状で触媒層に混合・分 【0050】さらに本発明の第3の発明は、固体髙分子 媒圀に混合・分散する工程と、該モノマーを瓜合し高分 子屋化する工程と、前記高分子にプロトン伝導性官能基 を導入する工程とからなることを特徴とする固体高分子 で、上記第2の発明と同様、電極反応サイトである三相 界面をより多く確保しつつ連続的なプロトン伝導路を確 果、低コストで、この電極と組み合わせた燃料電池の出 力性能を格段に向上させることができる固体高分子電解 質膜型燃料電池用電極の製造方法を提供することが可能 散したのち、固体化している為、選続的なプロトン伝導 保するため電極の特性が向上することができ、その結 路を形成することができるという利点がある。 8 8

【図1】本発明変施例1の固体高分子電解質膜型燃料電 【図面の簡単な説明】

【図2】本発明実施例1の触媒ペーストの製造方法を示 治用知極の製造方法の工程図

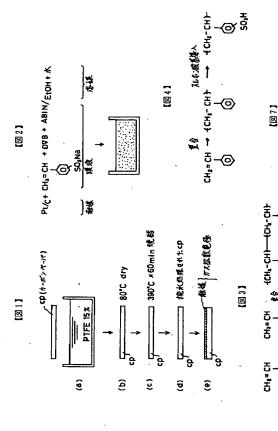
8

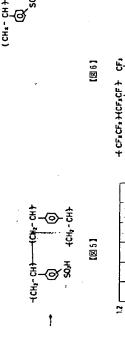
[0048]

[図5] 本発明の実施例 | と実施例 2 及び比較例の出力 【図4】 本発明の別の実施例の化学反応式を示す図 【図3】本発明の実施例1の化学反応式を示す図 **西圧と電流密度の関係を設すグラフ**

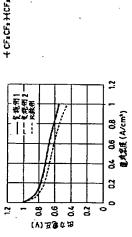
【図7】 奥施例1の高分子電解質膜の化学式を示す図 【図 6】 比較例のイオン交換樹脂の化学式を示す図 【符号の説明】

ーンーソハボータ





4CF2 - CF2 # CH2 - CH >



m=0 or.1 n=2 ~ 5 x=15 ~ 14